

51

Int. Cl. 2:

G 03 C 5/52

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 29 38 803 A 1

11

Offenlegungsschrift 29 38 803

21

Aktenzeichen: P 29 38 803.2

22

Anmeldetag: 25. 9. 79

23

Offenlegungstag: 3. 4. 80

24

Unionspriorität:

22 23 21

26. 9. 78 Japan P 118185-78
22. 12. 78 Japan P 162265-78

27. 9. 78 Japan P 118987-78

54

Bezeichnung:

Umkehrentwicklungsverfahren für schwarzweißfotografische lichtempfindliche Materialien

71

Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Ashigara, Kanagawa (Japan)

74

Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dr.-Ing.;
Stockmair, W., Dr.-Ing. Ae.E.; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
Jakob, P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte,
8000 München

72

Erfinder:

Shibaoka, Haruo; Hayashi, Katsumi; Ashigara, Kanagawa (Japan)

DE 29 38 803 A 1

PATENTANWÄLTE

2938803

A. GRÜNECKER

DPL.-ING.

H. KINKELDEY

DPL.-ING.

W. STOCKMAIR

DR.-ING. - ABT. KALTECH.

K. SCHUMANN

DR. RECH. NAT. - DPL.-PHYS.

P. H. JAKOB

DPL.-ING.

G. BEZOLD

DR. RECH. NAT. - DPL.-CHEM.

8 MÜNCHEN 22

MAXIMILIANSTRASSE 43

P 14 309

25. Sept. 1979

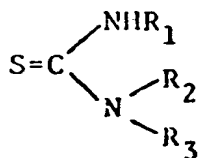
Fuji Photo Film Co., Ltd.

No. 210, Nakanuma, Minami Ashigara-Shi, Kanagawa, Japan

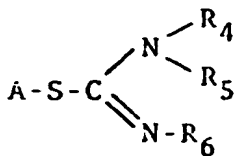
Umkehrentwicklungsverfahren für schwarzweiß-
fotografische lichtempfindliche Materialien

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Umkehrentwicklungsverfahren für ein bildweise belichtetes schwarzweißfotografisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß das lichtempfindliche Material mit einer Bleichlösung gebleicht wird, die ein Oxidationsmittel enthält, welches ein Silberbild in ein wasserlösliches Silbersalz überführen kann, in Gegenwart wenigstens eines Bleichbeschleunigungsmittels der allgemeinen Formeln (I) bis (VIII):



(I)



(II)

030014/0900

TELEFON (089) 222862

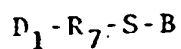
TELEX 06-29880

TELEGRAMME MONAPAT

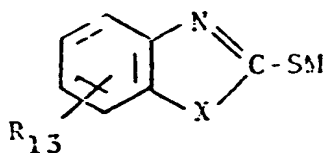
TELEKOPIERER

ORIGINAL INSPECTED

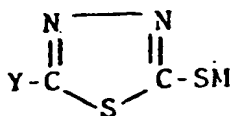
2938803



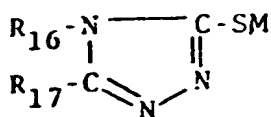
(III)



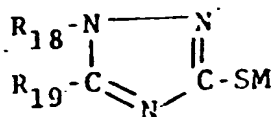
(IV)



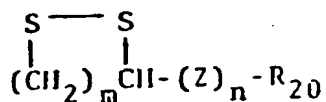
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

in welchen R_1 bis R_6 jeweils ein Wasserstoffatom, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen monozyklischen Arylrest oder einen monozyklischen Aralkylrest mit 7 bis 10 Kohlen-

030014/0900

2938803

stoffatomen, die durch ein Halogenatom oder einen Sulfo- oder ein Wasserstoffatom substituiert sein können, bedeuten, mit der Maßgabe, daß R_1 , R_2 und R_3 nicht gleichzeitig Wasserstoffatome bedeuten können, oder R_1 und R_2 , R_2 und R_3 , R_4 und R_5 oder R_5 und R_6 bilden zusammen einen gesättigten oder ungesättigten 5-Ring, wie beispielsweise einen Imidazolring oder Imidazolinring,

A ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch einen Carboxy-, einen Sulfo-, einen Hydroxy-, einen Amino- oder einen Alkylaminorest substituiert sein kann, bedeutet,

D_1 ein Wasserstoffatom, einen Hydroxyrest oder den Rest $-N \begin{smallmatrix} R_8 \\ R_9 \end{smallmatrix}$ bedeutet, wobei R_8 und R_9 jeweils ein

Wasserstoffatom, einen Methyl- oder einen Äthylrest bedeuten,

R_7 einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, welcher durch einen Hydroxy-, einen Mercapto- oder einen Carboxyrest substituiert sein kann,

B ein Wasserstoffatom oder den Rest $-S-R_{10}-D_2$ bedeutet, wobei D_2 ein Wasserstoffatom, einen Hydroxyrest oder

den Rest $-N \begin{smallmatrix} R_{11} \\ R_{12} \end{smallmatrix}$ bedeutet, wobei D_1 und D_2 nicht gleich-

zeitig Wasserstoffatome bedeuten können, R_{11} und R_{12} die gleiche Bedeutung wie R_8 und R_9 haben und R_{10} die gleiche Bedeutung wie R_7 hat,

R_{13} ein Wasserstoffatom, einen Nitrorest, einen Sulfo- oder ein Alkalimetallsalz davon, einen Aminorest, einen Hydroxyrest, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen bedeutet,

X die Bedeutung von S oder $=NR_{14}$ hat, wobei R_{14} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Carboxyrest bedeutet,

030014/0900

Y den Rest -SM, einen Aminorest, einen Alkylaminorest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder die Reste -SR₁₅ oder -R₁₅ bedeutet, wobei R₁₅ einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Allylrest oder einen substituierten oder nicht substituierten Phenylrest bedeutet,

R₁₆, R₁₇, R₁₈ und R₁₉ jeweils ein Wasserstoffatom, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nicht substituierten Phenylrest bedeuten,

Z einen Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet,

R₂₀ einen Carboxyrest, einen Carbonsäuresalzrest, einen Carbonsäureesterrest oder einen Carbonsäureamidrest bedeutet,

m gleich 2 oder 3 ist,

n gleich 0 oder 1 ist, und

M ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, ein Ammoniumion, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, wobei das genannte Bleichbeschleunigungsmittel in einer Entwicklungs- bzw. Verarbeitungslösung anwesend ist, die nicht später als in der Bleichstufe verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R₁₅ bis R₁₉ Phenylgruppen bedeuten, die durch ein Halogenatom, einen Nitrorest, einen Carboxylrest, einen Hydroxylrest, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkoxyrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen Sulforest, der in Form eines Alkali-

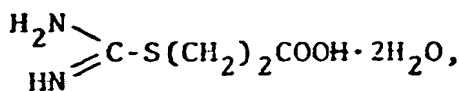
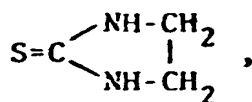
030014/0900

ORIGINAL INSPECTED

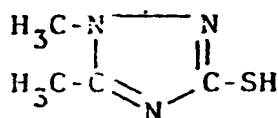
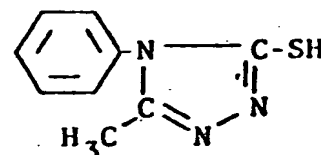
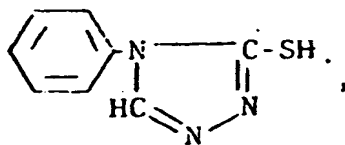
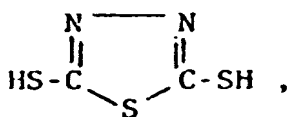
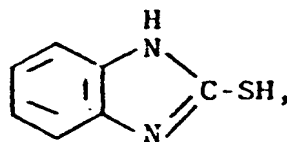
2938803

metallsalzes oder eines Ammoniumsalzes vorliegen kann, substituiert sind, und M ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, ein Ammoniumion, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

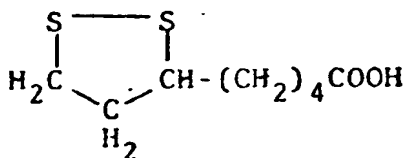
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichbeschleunigungsmittel eine Verbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:



Dimethylaminoäthanthiol,



und



4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung als Oxidationsmittel ein anorganisches Eisen-(III)-Salz enthält.

030014/0900

ORIGINAL INSPECTED

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung als Oxidationsmittel ein Persulfat enthält.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleichlösung als Oxidationsmittel ein Cersalz enthält.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Anion des Oxidationsmittels in der Bleichlösung ein Sulfation ist.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Anion des Oxidationsmittels in der Bleichlösung ein Nitration ist.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichbeschleunigungsmittel in der Bleichlösung enthalten ist.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichbeschleunigungsmittel in einer Entwicklungsabbruchlösung enthalten ist.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichbeschleunigungsmittel in einer Menge von etwa 0,0001 mol/Liter bis zur Löslichkeit des Mittels anwesend ist.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung die folgenden Stufen umfaßt: eine erste Entwicklung, Bleichung, Spülung, eine zweite Belichtung und eine zweite Entwicklung.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Belichtung durch Licht oder Schleierbildung erfolgt.

030014/0900

2938803

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren die folgenden Stufen umfaßt: eine erste Entwicklung, Entwicklungsabbruch, Bleichung, Spülung, eine zweite Belichtung und eine zweite Entwicklung.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichbeschleunigungsmittel in dem Entwicklungsabbruchbad enthalten ist.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Bleichbeschleunigungsmittel in dem Behandlungsbad vor der Bleichstufe enthalten ist.
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die D₁ und B nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten können.
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der durch das Symbol A repräsentierte Kohlenwasserstoffrest ein Alkylenrest bedeutet.

030014/0900

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Umkehrentwicklungsverfahren für schwarzweißfotografisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial und insbesondere Hilfsmittel zur Beschleunigung der Bleichung bei der Umkehrentwicklung der lichtempfindlichen Materialien.

Aus "Kagakushashinbinran chü", Sn. 69 - 71, (veröffentlicht durch Maruzen, Japan) ist bekannt, daß positive Bilder durch ein fotografisches Umkehrverfahren erhalten werden können, welches darin besteht, daß man ein bildweise belichtetes lichtempfindliches Material zur Ausbildung der Silberbilder entwickelt, die Silberbilder durch Bleichen entfernt, das nichtentwickelte Silberhalogenid belichtet und das Silberhalogenid schließlich entwickelt. Da ein Umkehrverfahren durch die Entwicklung direkt positive Bilder erzeugt, ist es für Reproduktionszwecke wie beispielsweise für die Reproduktion von Filmen, Dokumenten, Zeichnungen, etc. nützlich.

Bei dem Umkehrverfahren von lichtempfindlichen Materialien ist es von Bedeutung, daß die, durch Entwicklung der latenten Bilder erzeugten Silberbilder durch das Bleichen vollständig entfernt werden, wobei die latenten Bilder durch die bildweise Belichtung des lichtempfindlichen Materials erhalten werden. Auf dem Gebiet der fotografischen Behandlungsverfahren wird auch ein sogenanntes farbiges lichtempfindliches Material durch ein Verfahren einschließlich einer Bleichstufe behandelt. Jedoch müssen die Silberbilder in der Bleichstufe der farbigen lichtempfindlichen Materialien nicht notwendigerweise entfernt werden. Beispielsweise können die Silberbilder zu Silberhalogenid rehalogeniert werden, welches dann fixiert und entfernt wird. Im Gegensatz hierzu werden unzureichende Umkehrbilder mit starker Schleierbildung und geringerem Kontrast erhalten, wenn die Silberbilder eines schwarzweißlichtempfindlichen Materials in der Bleichstufe nicht vollständig entfernt werden, da die belichteten Bereiche praktisch keinen Unterschied zu den unbelichteten Be-

030014/0900

2938803

reichen aufweisen, nach der Erzeugung der Umkehrbilder durch die zweite Entwicklungsstufe des, durch die erste Entwicklungsstufe nicht entwickelten Silberhalogenids.

Als Bleichlösung für schwarzweißlichtempfindliche Materialien ist im Handel eine Zusammensetzung erhältlich, die ein Oxidationsmittel für die Silberbilder enthält, wie beispielsweise Permanganat, Persulfat, Bichromat, Eisen (III)-cyanid, Cersalz, Eisen (III)-Salz, Kupfer (II)-Salz, ein Metallkomplexsalz einer Aminopolycarbonsäure, etc., oder Mischungen davon. Von diesen Verbindungen wird eine Schwermetallverbindung wie beispielsweise Permanganat oder Bichromat und eine Verbindung, die ein Cyanidion enthält, wie beispielsweise Eisen (III)-cyanid, vorzugsweise nicht verwendet, da sie für Tiere und Pflanzen schädlich sein können, wenn sie im Abwasser vorhanden sind, etc. Ein Metallkomplexsalz einer Aminopolycarbonsäure andererseits ist ebenfalls kein bevorzugtes Bleichmittel für das Schwarzweißumkehrverfahren, da die Geschwindigkeit, mit der es entwickeltes Silber bleicht, geringer ist als die anderer Bleichmittel, und da das durch die Bleichung gebildete einwertige Silber nicht in eine wasserlösliche Verbindung überführt wird und das oxidierte Silber nicht von den lichtempfindlichen Materialien entfernt wird.

Ein Eisen (III)-Salz, ein Cersalz und ein Persulfat sind bevorzugte Bleichmittel für schwarzweißlichtempfindliche Materialien, da sie keine Umweltprobleme mit sich bringen, und da sie einwertiges Silber in eine wasserlösliche Silberverbindung überführen. Jedoch ist die Bleichgeschwindigkeit für schwarzweißlichtempfindliche Materialien nicht zufriedenstellend groß. Insbesondere ist die Bleichgeschwindigkeit dieser Verbindungen in Schnellverfahren unzureichend, da die Bleichzeit einen beträchtlichen Teil der Gesamtbehandlungszeit ausmacht. Beispielsweise sind die Entwicklungsstufe, die Abbruchstufe und die Fixierstufe bei der Umkehrbehandlung zur Herstellung von Mikrofilmen nach einigen Sekunden bis einigen Mehrfachen von 10 Sekunden beendet, während die Bleichstufe unter Verwendung eines anderen Bleichmittels als

030014/0900

2938803

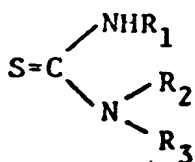
Bichromat und Eisen(III)-cyanid wenigstens 30 Sekunden und in manchen Fällen mehr als einige Minuten dauert. In anderen Worten, ein Oxidationsmittel, das in der Lage ist, entwickeltes Silber in eine wasserlösliche Silberverbindung zu überführen, ohne Umweltprobleme mit sich zu bringen, wie zum Beispiel ein Eisen(III)-Salz, ein Cersalz oder Persulfat kann für ein schnelles Umkehrverfahren von schwarzweißlichtempfindlichen Materialien wegen seiner geringen Bleichgeschwindigkeit nicht geeignet sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Umkehrbehandlungsverfahren für schwarzweißlichtempfindliche Materialien zur Verfügung zu stellen, bei dem eine Bleichlösung verwendet wird, die für Tiere und Pflanzen weniger schädlich ist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein schnelles Umkehrentwicklungsverfahren für schwarzweißlichtempfindliche Materialien zur Verfügung zu stellen.

Eine dritte Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es schließlich, ein Umkehrentwicklungsverfahren für schwarzweißlichtempfindliche Materialien zur Verfügung zu stellen, welches in der Lage ist, Bilder zu erzeugen, die weniger Schleierbildung aufweisen und einen guten Kontrast haben.

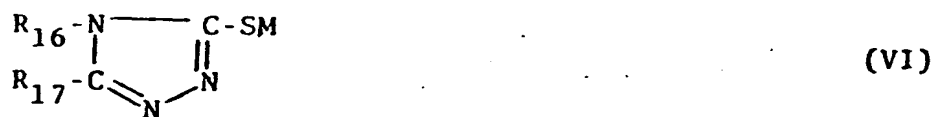
Diese und andere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden gelöst, indem man ein bildweise belichtetes schwarzweißfotografisches lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial mit einer Bleichlösung bleicht, die ein Oxidationsmittel enthält, das in der Lage ist, Silberbilder in ein wasserlösliches Silbersalz zu überführen, in Gegenwart eines Bleichbeschleunigungsmittels einer der nachfolgenden allgemeinen Formeln (I) bis (VIII).



(I)

030014/0900

2938803



030014/0900

ORIGINAL INSPECTED

2938803

In den Formeln (I) und (II) bedeuten R_1 bis R_6 jeweils ein Wasserstoffatom, einen gerad- oder verzweigtkettigen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen monozyklischen Arylrest oder einen monozyklischen Aralkylrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, die jeweils durch ein Halogenatom oder einen Sulforest substituiert sein können, oder R_1 und R_2 , R_2 und R_3 , R_4 und R_5 oder R_5 und R_6 können einen gesättigten oder ungesättigten 5-Ring bilden, wie beispielsweise einen Imidazolring oder einen Imidazolinring, mit der Maßgabe, daß R_1 , R_2 und R_3 nicht gleichzeitig Wasserstoffatome bedeuten können, und A bedeutet ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise eine Alkylengruppe, die durch einen Carboxyrest, einen Sulforest, einen Hydroxyrest, einen Aminorest oder einen Alkylaminorest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann.

In der Formel (III) bedeutet D_1 ein Wasserstoffatom, einen Hydroxyrest oder den Rest $-N \begin{smallmatrix} R_8 \\ R_9 \end{smallmatrix}$, wobei R_8 und R_9 jeweils

ein Wasserstoffatom, einen Methyl- oder einen Äthylrest bedeuten, R_7 bedeutet einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der durch einen Hydroxyrest, einen Mercapto- rest oder einen Carboxyrest substituiert sein kann, B bedeutet ein Wasserstoffatom oder den Rest $-S-R_{10}-D_2$, wobei

D_2 ein Wasserstoffatom, einen Hydroxyrest oder den Rest $-N \begin{smallmatrix} R_{11} \\ R_{12} \end{smallmatrix}$ bedeutet, wobei D_1 und D_2 nicht gleichzeitig Wasserstoffatome sein können, R_{11} und R_{12} die gleiche Bedeutung wie R_8 und R_9 haben, R_{10} die gleiche Bedeutung wie R_7 hat und vorzugsweise D_1 und B nicht gleichzeitig Wasserstoffatome sind.

In der Formel (IV) bedeutet R_{13} ein Wasserstoffatom, einen Nitrorest, einen Sulforest (welcher in Form eines Alkalimetallsalzes, wie beispielsweise eines Natriumsalzes oder

030014/0900

eines Kaliumsalzes vorliegen kann), einen Aminorest, einen Hydroxyrest, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, X bedeutet S oder den Rest $=NR_{14}$, wobei R_{14} ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder einen Carboxyrest bedeutet.

In der Formel (V) bedeutet Y den Rest -SM, einen Aminorest, einen Alkylaminorest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder die Reste $-SR_{15}$ oder $-R_{15}$, wobei R_{15} einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen Allylrest oder einen substituierten oder nichtsubstituierten Phenylrest bedeutet.

In den Formeln (VI) und (VII) bedeuten R_{16} , R_{17} , R_{18} und R_{19} jeweils ein Wasserstoffatom, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen substituierten oder nichtsubstituierten Phenylrest.

In der Formel (VIII) bedeutet Z einen Alkylenrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methylen, Äthylen, Propylen, Butylen, Hexylen, etc., R_{20} bedeutet einen Carboxyrest, einen Carbonsäuresalzrest, einen Carbonsäureesterrest oder einen Carbonsäureamidrest, m ist gleich 2 oder 3 und n ist gleich 0 oder 1.

In den Formeln (VI bis (VII) schließen die Substituenten der Phenylgruppe für R_{15} bis R_{19} ein Halogenatom, einen Nitrorest, einen Carboxylrest, einen Hydroxylrest, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkoxyrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen Sulforest, der in Form eines

030014/0900

2938803

Alkalimetallsalzes wie beispielsweise eines Natriumsalzes oder eines Kaliumsalzes oder eines Ammoniumsalzes vorliegen kann, ein, und M bedeutet ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetall, ein Ammoniumion, einen gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Die Bleichbeschleunigungsmittel, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, sind auf dem Gebiet der Fotografie bekannt. Beispielsweise wird eine dem Bleichbeschleunigungsmittel der vorliegenden Erfindung ähnliche Verbindung zu einem Abschwächer hinzugefügt, der zur Entfernung von Teilen der Silberbilder in den schwarzweißlichtempfindlichen Materialien verwendet wird, was in der Japanischen Patentanmeldung (OPI) Nr. 68419/77 offenbart wird (der Ausdruck "OPI" wird im folgenden für eine veröffentlichte, nicht geprüfte Japanische Patentanmeldung verwendet). In diesem Fall wurde jedoch nur die Fähigkeit der Verbindung, Silber aufzulösen, in Betracht gezogen, da das Silberhalogenid in einer Fixierstufe vor der Reduzierung entfernt wurde. Im Gegensatz hierzu, wo schwarzweißlichtempfindliche Materialien einer Umkehrentwicklung wie in der vorliegenden Erfindung unterzogen werden, verbleibt das Silberhalogenid und wird entwickelt. Demzufolge wird eine Verbindung, die als Bleichbeschleunigungsmittel verwendet wird, nicht geeignet sein, nur weil sie eine Bleichbeschleunigungswirkung zeigt. Sie darf daneben nicht die Empfindlichkeit verringern oder bei der Entwicklung nach dem Bleichen grobe Körner von entwickeltem Silber bilden. Diesbezüglich hat das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Bleichbeschleunigungsmittel Eigenschaften, die sich von denjenigen Verbindungen, die als Abschwächer (reducer) verwendet werden, unterscheiden.

Wie bereits oben angedeutet wurde, sind die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Bleichbeschleunigungsmittel bekannte Verbindungen. Sie können von dem Fachmann leicht hergestellt werden. Beispielsweise kann eine Alkylmercaptoverbindung gemäß einem Verfahren hergestellt werden, das in

030014/0900

"Organic Functional Group Preparations", Bd. 1, Sn. 479 bis 485, herausgegeben von S.R. Sandler & W. Karo, 1968, Academic Press, beschrieben ist und eine heterozyklische Mercaptoverbindung kann gemäß einem Verfahren hergestellt werden, das in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", hrsg. von A. Weirsberger und E.C. Taylor, John Wiley & Sons, beschrieben ist.

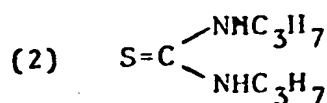
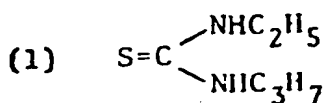
Ein Bleichbeschleunigungsmittel für mehrschichtige farbige lichtempfindliche Materialien, das einem solchen der vorliegenden Erfindung gleich ist bzw. einigen von diesen ähnlich ist, wurde bereits in der US-PS 3 617 283, in den Japanischen Patentanmeldungen (OPI) Nr. 147944/75 und 58532/77, in der Britischen Patentschrift 1 138 843 und in dem Schweizer Patent 336 257 offenbart, und Verbindungen, die einigen Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden, gleichen bzw. ihnen ähnlich sind, wurden zur Fixierung nach dem Bleichen verwendet, wie offenbart in der Japanischen Patentanmeldung (OPI) Nr. 137335/77 und in "Research Disclosure", 15, 704. Diese Verbindungen werden jedoch zur Beschleunigung der Rehalogenierung verwendet, wobei die Silberbilder rehalogeniert und entfernt werden, und ihre Funktion unterscheidet sich daher zur vorliegenden Erfindung, da die Silberbilder hier direkt in wasserlösliche Silbersalze überführt werden. Das heißt, wenn schwarzweißlichtempfindliche Materialien einer Umkehrbehandlung, wie bei der vorliegenden Erfindung, unterzogen werden, darf die als Bleichbeschleunigungsmittel verwendete Verbindung keine schädliche Auswirkung auf die nach dem Bleichen erfolgenden Behandlungsstufen haben (beispielsweise zweite Belichtung oder zweite Entwicklung). Im Gegensatz hierzu werden die farbigen lichtempfindlichen Materialien lediglich einfachen Behandlungsstufen wie Waschen oder Trocknen nach dem Bleichen wie Bleichfixierung zur Rehalogenierung oder Bleichen oder Fixieren, unterzogen, und ihre Auswirkung auf die nachfolgende Entwicklung ist daher nicht von derselben Bedeutung. In anderen Worten bedeutet dies, daß nur die Bleichbeschleunigungswirkung berücksichtigt werden muß, wenn eine Verbin-

ung als Bleichbeschleunigungsmittel für farbige lichtempfindliche Materialien verwendet werden soll. Die erforderlichen Eigenschaften eines Bleichbeschleunigungsmittels für das Bleichen von schwarzweißlichtempfindlichen Materialien sind daher anders, da die Auswirkung des Mittels auf nachfolgende Behandlungsstufen von großer Bedeutung ist.

Iodide und Thioharnstoffe sind ebenfalls als Bleichbeschleunigungsmittel bekannt. Wenn diese Verbindungen jedoch in Umkehrentwicklungsverfahren für schwarzweißlichtempfindliche Materialien verwendet werden, nehmen die fotografischen Eigenschaften in beträchtlichem Umfang ab. Beispielsweise erhält man dabei eine Zunahme der Dichte in Nichtbildbereichen, eine Abnahme der Dichte in Bildbereichen oder eine Änderung des Bildtones bzw. der Bildfärbung.

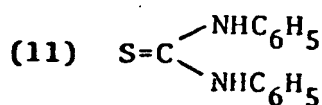
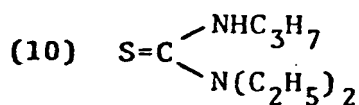
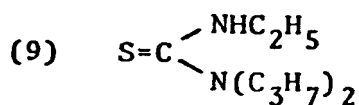
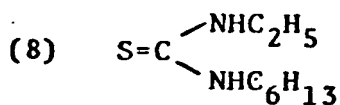
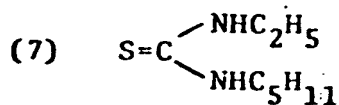
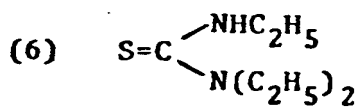
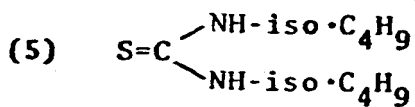
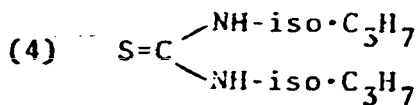
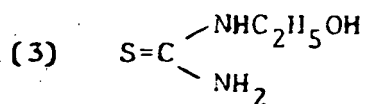
Das Bleichbeschleunigungsmittel, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist nicht nur wirksam hinsichtlich der Bleichbeschleunigung bei dem Umkehrentwicklungsverfahren von schwarzweißlichtempfindlichen Materialien, sondern es hat auch während des Bleichens in chemischer Hinsicht keine Auswirkung auf das Silberhalogenid, das in den lichtempfindlichen Materialien mit dem Silberbild vorhanden ist, und es hat auch weiterhin keine schädlichen Auswirkungen auf die nachfolgenden Behandlungsstufen wie die zweite Belichtung oder die zweite Entwicklung der Umkehrbehandlung nach dem Bleichen.

Repräsentative Beispiele für derartige Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind im nachfolgenden dargestellt:



030014/0900

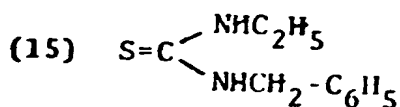
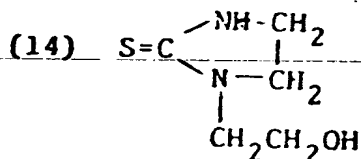
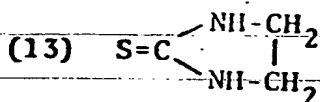
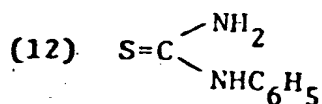
2938803



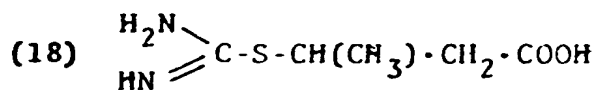
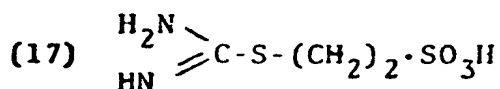
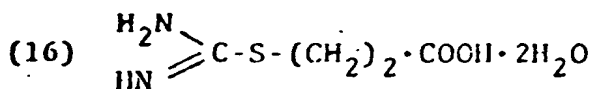
030014/0900

ORIGINAL INSPECTED

2938803



Repräsentative Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (II) sind im nachfolgenden aufgeführt:



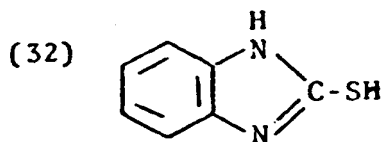
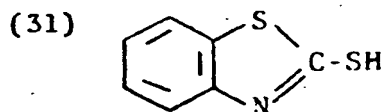
030014/0900

ORIGINAL INSPECTED

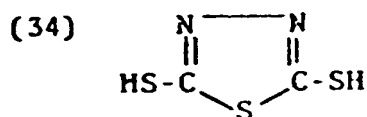
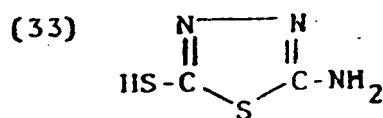
Repräsentative Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (III) sind im nachfolgenden aufgeführt:

- (19) Monothiolglyzerin
- (20) Cystein
- (21) Cystamin
- (22) Cystin
- (23) Dimethylaminoäthanthiol
- (24) Dimethylaminopropanthiol
- (25) 2-Aminoäthanthiol
- (26) 3-Aminopropanthiol
- (27) Diäthylaminoäthanthiol
- (28) N-Methyl-N-äthylaminoäthanthiol
- (29) Dimethylaminobutanthiol
- (30) Diäthylaminobutanthiol

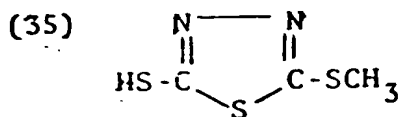
Repräsentative Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (IV) sind im nachfolgenden dargestellt:



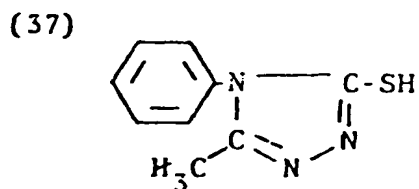
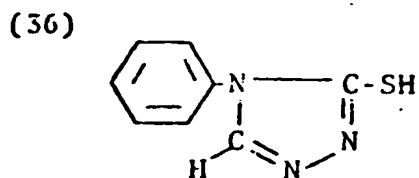
Repräsentative Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (V) sind im nachfolgenden aufgeführt:



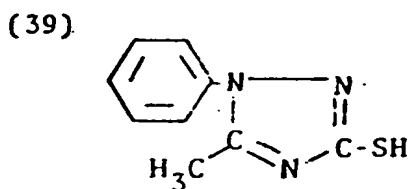
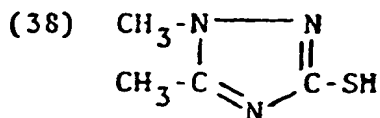
2938803



Repräsentative Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (VI) sind im nachfolgenden aufgeführt:



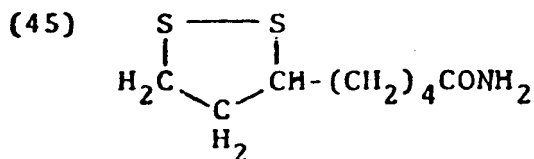
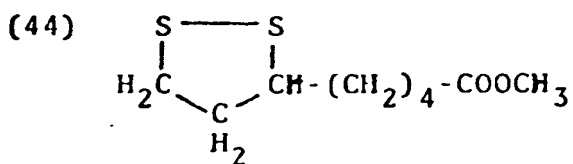
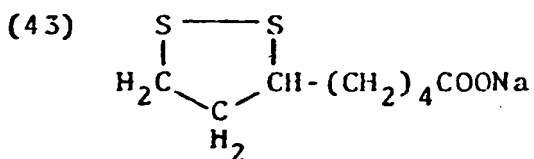
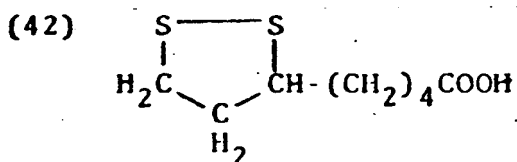
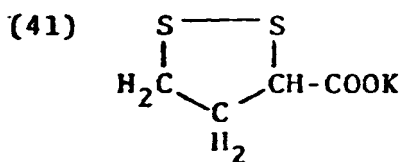
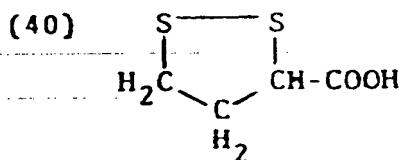
Repräsentative Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (VII) sind im nachfolgenden aufgeführt:



030014/0900

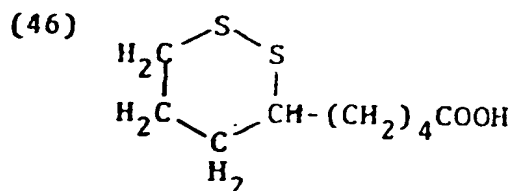
ORIGINAL INSPECTED

Repräsentative Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (VIII) sind im nachfolgenden aufgeführt:



030014/0900

ORIGINAL INSPECTED



Die Verbindungen Nr. 13, 16, 23, 32, 33, 34, 36, 37, 38 und 42 sind bevorzugt, und die Verbindungen 13, 37 und 42 sind insbesondere bevorzugt.

Das Umkehrentwicklungsverfahren von schwarzweißlichtempfindlichen Materialien, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, besteht im wesentlichen aus den folgenden Stufen:

- | | |
|------------------------|--------------------------|
| (1) Erste Entwicklung | (2) Entwicklungsabbruch |
| (3) Bleichung | (4) Spülung |
| (5) zweite Belichtung* | (6) zweite Entwicklung |
| (7) Fixierung | (8) Waschen oder Spülung |
| (9) Waschen | (10) Trocknen |

* Wie weiter unten erklärt werden wird, ist die zweite Belichtung nicht auf Bestrahlung beschränkt, sondern umfaßt auch chemische Behandlungen.

Gegebenenfalls kann wenigstens eine der Stufen (2), (7) und (9) weggelassen werden, und sie sind daher in Klammern dargestellt. Zwischen den Stufen kann eine Waschstufe vorgesehen werden.

Das Bleichbeschleunigungsmittel, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann in der Bleichlösung oder in einem Bad vor der Bleichstufe enthalten sein.

Das Bleichbeschleunigungsmittel wird im allgemeinen der Behandlungslösung zugesetzt. Es kann der Bleichlösung in der obigen Stufe (3), einer ersten Entwicklungslösung in

030014/0900

Stufe (1), oder in zwei oder mehr Stufen (1), (2) und (3) zugesetzt werden. Es wird besonders bevorzugt, das Mittel in einem Abbruchbad in Stufe (2) zuzusetzen, da das Bleichbeschleunigungsmittel in dem Abbruchbad stabiler ist.

Im allgemeinen werden die Bleichbeschleunigungsmittel in Mengen von etwa 0,0001 mol/Liter bis zur Löslichkeit dieser Verbindungen verwendet. Insbesondere werden die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) oder (II) vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,0001 bis 0,5 mol/Liter, insbesondere von etwa 0,0005 bis 0,05 mol/Liter zugesetzt. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (III) werden in Mengen von etwa 0,001 bis 1,0 mol/Liter, insbesondere von 0,005 bis 0,1 mol/Liter zugesetzt, und die Verbindungen der allgemeinen Formeln (IV), (V), (VI), (VII) oder (VIII) werden vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,0005 bis 0,005 mol/Liter zugesetzt.

Die lichtempfindlichen Materialien, die dem Umkehrentwicklungsverfahren der vorliegenden Erfindung unterzogen werden, werden auf übliche Weise belichtet und entwickelt, um negative Bilder zu erhalten. Die Entwicklung wird gewöhnlich als sogenannte erste Entwicklung bezeichnet. Die Entwicklung des Silberhalogenids, das nach der Entfernung des in der ersten Entwicklung gebildeten entwickelten Silbers, durch das Bleichen, zurückbleibt, wird als zweite Entwicklung bezeichnet.

Die in der ersten und der zweiten Entwicklung verwendete Entwicklerlösung ist eine wäßrige Alkalilösung, die einen herkömmlichen Entwickler enthält. Die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeigneten Entwickler schließen Dihydroxybenzole (beispielsweise Hydrochinon, Chlorhydrochinon, Bromhydrochinon, Isopropylhydrochinon, Toluhydrochinon, Methylhydrochinon, 2,3-Dichlorhydrochinon, 2,5-Dimethylhydrochinon, etc.), 3-Pyrazolidone (beispielsweise 1-Phenyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-4,4-dimethylpyrazolidon, 1-Phenyl-4-äthyl-3-pyrazolidon, 1-Phenyl-5-methyl-3-

030014/0900

pyrazolidon, etc.), Aminophenole (beispielsweise o-Aminophenol, p-Aminophenol, N-Methyl-o-aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 2,4-Diaminophenol, etc.), Pyrogallol, Ascorbinsäure, 1-Aryl-3-aminopyrazolin-3-aminopyrazolone (beispielsweise 1-(p-Hydroxyphenyl)-3-aminopyrazolin, 1-(p-Methylaminophenyl)-3-aminopyrazolin, 1-(p-Amino-m-methylphenyl)-3-aminopyrazolin, etc.), p-Phenylendiamine (beispielsweise 4-Amino-N,N-diäthylanilin, 3-Methyl-4-amino-N,N-diäthylanilin, 4-Amino-N-äthyl-N-β-hydroxyäthylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-äthyl-N-β-methansulfonamidoäthylanilin, 4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N-β-methoxyäthylanilin, etc.) und Mischungen davon ein.

Die Entwicklerlösung kann Konservierungsmittel (beispielsweise Sulfit oder Bisulfit), Pufferungsmittel (beispielsweise Carbonat, Borsäure, Borate, Phosphate oder Alkanolamine), Alkalisierungsmittel (beispielsweise Hydroxide, Carbonate oder Phosphate), Solubilisierungsmittel (beispielsweise Polyäthylenglykole oder Ester davon), pH-Kontrollmittel (beispielsweise organische Säuren wie Essigsäure), Sensibilisatoren (beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze), oberflächenaktive Mittel, Antischleiermittel (beispielsweise Halogenide wie Kaliumbromid oder Natriumbromid, Benzotriazol, Benzothiazol, Tetrazol, Thiazol) und Chelatbildner (beispielsweise Aminopolycarbonsäuren und ihre Salze wie Äthylendiamintetraessigsäure oder Polyphosphate) enthalten.

Der ersten Entwicklerlösung wird gewöhnlich ein Entwicklungsbeschleuniger in Mengen von etwa 1×10^{-2} bis 5×10^{-1} mol/Liter zugesetzt, um die Entwicklung des beschichteten Silberhalogenids an den Stellen, an denen die lichtempfindlichen Materialien ausreichend der bildweisen Belichtung unterzogen worden sind, zu vervollständigen. Als Entwicklungsbeschleuniger wurde weithin ein Thiocyanat und andere herkömmliche Verbindungen wie Thiosulfat, Thioharnstoffderivate, Amine oder alkylsubstituierte Imidazole verwendet.

Ein Abbruchbad wird verwendet, um die Entwicklungsreaktion schnell abubrechen, und um damit das gewünschte Ausmaß der

030014/0900

Entwicklung zu erhalten, und das Abbruchbad schützt die Bleichlösung, indem es eine Verringerung ihrer Bleichstärke durch den Transport von Entwicklerlösung in die Bleichlösung verhindert. Für diese Zwecke kann Wasser, eine wäßrige Lösung einer anorganischen Säure wie Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, und eine wäßrige Lösung einer organischen Säure wie Essigsäure oder Zitronensäure verwendet werden. In dem Abbruchbad dient die Säure zur Neutralisierung des in der Entwicklerlösung enthaltenen Alkali, und es kann praktisch jede Verbindung hierfür verwendet werden, wenn sie diesem Zweck gerecht wird.

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendeten Bleichmittel sind Oxidationsmittel, die in der Lage sind, ein lösliches Silberoxid bzw. Silbersalz zu bilden. Vorzugsweise wird ein Eisen(III)-Salz und ein Cersalz, insbesondere ein Cersalz verwendet. Anorganische Eisen(III)-Salze und Cersalze sind für Tiere und Pflanzen weniger schädlich und werden daher vorzugsweise verwendet. Sie können allein oder in Kombination verwendet werden. Wenn das Bleichmittel ein Metallsalz sein soll, wird vorzugsweise ein Sulfat oder ein Nitrat verwendet, welche in der Lage sind, ein oxidiertes Silberion in ein wasserlösliches Silbersalz zu überführen. Die Menge an Bleichmittel in der Bleichlösung beträgt gewöhnlich etwa 1/30 bis 1 mol/Liter, vorzugsweise etwa 1/15 bis 1/2 mol/Liter. Wenn als Bleichmittel ein Persulfat verwendet wird, beträgt die Menge an Persulfat etwa 1/20 bis 2/3 mol/Liter, vorzugsweise etwa 1/10 bis 1/2 mol/Liter. Der pH-Wert der Bleichlösung soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht mehr als 3 betragen, vorzugsweise 0 bis 1, um die Oxidationsstärke und die Stabilität zu gewährleisten. Falls notwendig, kann der Bleichlösung eine anorganische Säure wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure zugefügt werden. Die Bleichlösung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 10 bis 45°C verwendet.

Die Spülungslösung kann eine herkömmliche Zusammensetzung sein. Das heißt, ein Alkalimetallsulfit oder ein Alkalimetall-

2938803

bisulfit kann entweder allein oder in Kombination verwendet werden. Weiterhin kann der Spülungslösung eine organische Säure wie Essigsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, oder ein Salz davon, ein Silberhalogenidlösungsmittel wie Thiosulfat, eine Aminopolycarbonsäure oder eines ihrer Salze, oder ein Metallchelatbildner wie Polyphosphat, zugefügt werden.

Um nichtentwickeltes Silberhalogenid zu lösen und zu entfernen, wird eine Fixierlösung verwendet, die als Hauptbestandteil ein Silberhalogenidlösungsmittel enthält wie Thiosulfat (beispielsweise Ammoniumthiosulfat oder Natriumthiosulfat), Thioharnstoff oder Aminderivate, und die weiterhin ein Sulfit wie Ammoniumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumsulfit oder Kaliummetabisulfit, ein Borat wie Borsäure, Borax oder Natriummetaborat, eine organische Carbonsäure wie Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure oder Apfelsäure, eine anorganische Säure wie Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, ein Amin wie Äthylendiamin, Diäthanolamin oder Triäthanolamin, ein wasserlösliches Aluminiumsalz wie Kaliumalaun, Ammoniumalaun, Aluminiumsulfat oder Aluminiumchlorid, eine organische Verbindung wie Methanol, Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Polyäthylenglykol, Polyoxyäthylenglykol oder Aceton, und, falls notwendig, eine Jodidverbindung wie Kaliumjodid oder Natriumjodid enthalten.

Für den Fachmann ist offensichtlich, daß die zweite Belichtung in der obigen Stufe (5) nicht notwendigerweise bei Licht durchgeführt werden muß. Beispielsweise kann eine Schleierbehandlung (fogging) mit einem Schleierbad durchgeführt werden, das ein starkes Schleiermittel wie Kaliumborhydrid, Natriumsulfat oder Zinnchlorür enthält, anstelle der Verschleierungsstufe unter Verwendung von Licht. Weiterhin kann die zweite Belichtung weggelassen werden, indem als zweite Entwicklerlösung eine schleierbildende Entwicklerlösung verwendet wird, die ein Schleiermittel wie Hydrazin enthält.

030014/0900

2938803

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann auch ein Silberhalogenid-Umkehrverfahren verwendet werden, welches bekannt ist, und bei welchem Silberhalogenid in den gebleichten und gespülten lichtempfindlichen Materialien zur Bildung der Bilder verwendet wird. In diesem Fall sind die zweite Belichtung, die zweite Entwicklung und die Fixierstufe nicht notwendig.

Das erfindungsgemäße Umkehrentwicklungsverfahren kann bei jedem schwarzweißlichtempfindlichen Material verwendet werden, wie beispielsweise bei solchen für allgemeinere Zwecke, Filme, Mikrofilme, für Röntgenstrahlung, für industrielle Zwecke oder im Druckbereich, wobei das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere für Mikrofilmzwecke geeignet ist.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die vorliegende Erfindung näher erläutert.

BEISPIEL 1

Ein schwarzweißlichtempfindliches Material für Mikrofilme (Handelsname Fuji Com SE, hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd.), bestehend aus einem Zellulosetriacetatfilm mit einer Beschichtung aus einer Gelatinesilberjodobromid-Emulsionsschicht, wurde durch einen Keil belichtet und dann mit Hilfe einer automatischen Entwicklervorrichtung mit Rollentransport durch die nachfolgenden beschriebenen Behandlungsstufen entwickelt.

<u>Stufe Nr.</u>	<u>Behandlungsstufe</u>	<u>Behandlung</u>	
		<u>Zeit</u> (sec)	<u>Temperatur</u> (°C)
1	Erste Entwicklung	13	40
2	Entwicklungsabbruch	13	24
3	Bleichung	26	40
4	Spülung und Belichtung	13	24
5	Zweite Entwicklung	13	40
6	Waschen	13	24
7	Trocknen	30	45

030014/0900

Jede Behandlungsstufe wurde unter Verwendung der nachfolgend beschriebenen Behandlungslösungen durchgeführt:

Erste Entwicklungslösung

Destilliertes Wasser	700	ml
Hydrochinon	30	g
Natriumbisulfit	90	g
Kaliumhydroxid	100	g
4,4-Dimethyl-3-pyrazolidon	0,5	g
Kaliumbromid	12	g
Natriumthiosulfat (wasserfrei)	0,5	g
Destilliertes Wasser auf	1	l

Entwicklungsabbruchlösung

Destilliertes Wasser	700	ml
Schwefelsäure (konz.)	30	ml
Destilliertes Wasser auf	1	l

Bleichlösung (A)

Destilliertes Wasser	700	ml
Cersulfat	50	g
Schwefelsäure (konz.)	8	g
Destilliertes Wasser auf	1	l

Spüllungslösung

Destilliertes Wasser	700	ml
Natriumsulfit (wasserfrei)	100	g
Natriumcitrat	10	g
Natriumthiosulfat (5H ₂ O)	0,5	g
Destilliertes Wasser auf	1	l

Zweite Entwicklerlösung

Destilliertes Wasser	700	ml
Hydrochinon	35	g
Kaliumsulfat	100	g
Kaliumhydroxid	10	g
4,4-Dimethyl-3-pyrazolidon	0,6	g

(contd.)

030014/0900

(noch: Zweite Entwicklerlösung)

1-Phenyl-5-mercaptotetrazol

0,01 g

Destilliertes Wasser auf

1 1

Verschiedene in Tabelle 1 dargestellte erfindungsgemäße Beschleuniger wurden der Entwicklungsabbruchlösung in der zweiten Stufe der vorliegenden Erfindung zugesetzt, und das Umkehrentwicklungsverfahren wurde in der gleichen Weise durchgeführt wie bei dem Verfahren, bei dem keine erfindungsgemäß zu verwendende Verbindung verwendet wurde.

Tabelle 1

<u>Probe Nr.</u>	<u>Bleichbeschleuniger</u>	<u>Menge</u> (mol/Liter)
Kontrolle	----	0
1	Verbindung (1)	$1,37 \times 10^{-2}$
2	Verbindung (4)	0,63
3	Verbindung (13)	0,29
4	Verbindung (16)	0,50
5	Verbindung (18)	0,49
6	Verbindung (19)	3,30
7	Verbindung (23)	0,71
8	Verbindung (28)	2,50
9	Verbindung (31)	$1,3 \times 10^{-3}$
10	Verbindung (32)	1,00
11	Verbindung (33)	1,50
12	Verbindung (34)	1,00
13	Verbindung (36)	1,40
14	Verbindung (37)	2,00
15	Verbindung (38)	1,5
16	Verbindung (39)	0,8
17	Verbindung (42)	2,0
18	Verbindung (44)	1,8

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

030014/0900

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle 2

<u>Probe Nr.</u>	<u>Schleier- bildung</u>	<u>Kontrast</u>	<u>Relative Empfindlichkeit</u>	<u>Maximale Dichte</u>
Kontrolle	0.23	1.07	100	2.01
1	0.12	1.55	100	2.10
2	0.10	1.59	100	2.08
3	0.06	1.70	100	2.28
4	0.08	1.65	100	2.18
5	0.09	1.63	100	2.16
6	0.10	1.48	100	2.18
7	0.07	1.56	100	2.27
8	0.11	1.34	100	2.18
9	0.10	1.40	100	2.20
10	0.11	1.58	100	2.12
11	0.14	1.63	100	2.10
12	0.10	1.60	100	2.23
13	0.08	1.61	100	2.24
14	0.12	1.59	100	2.17
15	0.11	1.49	100	2.20
16	0.09	1.54	100	2.54
17	0.13	1.55	100	2.15
18	0.13	1.50	100	2.10

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Bilder, die unter Verwendung von erfindungsgemäßen Bleichbeschleunigungsmitteln hergestellt wurden, weniger Schleierbildung und einen höheren Kontrast aufweisen.

030014/0900

BEISPIEL 2

Das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 wurde wiederholt, ausgenommen, daß die Bleichbeschleunigungsmittel der vorliegenden Erfindung einer Bleichlösung (B) zugesetzt wurden, die die folgende Zusammensetzung hatte. Die Verbindungen wurden, wie in Tabelle 3 gezeigt, zugesetzt. In dem Fall, in dem keine Verbindung zugesetzt wurde, wurde das gleiche Verfahren wie oben beschrieben wiederholt.

Bleichlösung (B)

Destilliertes Wasser	500 ml
Eisen (III)-nitrat ($9H_2O$)	600 g
Schwefelsäure (konz.)	100 g
Destilliertes Wasser auf	1 l

Tabelle 3

<u>Probe Nr.</u>	<u>Bleichbeschleuniger</u>	<u>Menge</u> (mol/Liter)
Kontrolle	-----	0
1	Verbindung (2)	$0,63 \times 10^{-2}$
2	Verbindung (5)	0,53
3	Verbindung (13)	0,09
4	Verbindung (16)	0,50
5	Verbindung (17)	0,27
6	Verbindung (23)	0,5
7	Verbindung (25) (Hydrochlorid)	2,5
8	Verbindung (31)	1,3
9	Verbindung (32)	1,0
10	Verbindung (33)	1,5
11	Verbindung (35)	1,0
12	Verbindung (36)	2,0
13	Verbindung (37)	1,5
14	Verbindung (38)	1,5
15	Verbindung (39)	1,5
16	Verbindung (41)	1,5
17	Verbindung (42)	1,5
18	Verbindung (45)	1,5

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

<u>Probe Nr.</u>	<u>Schleier- bildung</u>	<u>Kontrast</u>	<u>Relative Empfindlichkeit</u>	<u>Maximale Dichte</u>
Kontrolle	0.35	0.98	100	2.05
1	0.10	1.23	100	2.11
2	0.11	1.20	100	2.07
3	0.08	1.38	100	2.25
4	0.09	1.32	100	2.25
5	0.09	1.31	100	2.23
6	0.09	1.51	100	2.11
7	0.10	1.50	100	2.15
8	0.11	1.40	100	2.20
9	0.10	1.40	100	2.20
10	0.12	1.50	100	2.25
11	0.13	1.32	100	2.13
12	0.11	1.45	100	2.18
13	0.12	1.30	100	2.20
14	0.11	1.40	100	2.25
15	0.10	1.40	100	2.20
16	0.14	1.37	100	2.14
17	0.15	1.28	100	2.16
18	0.13	1.30	100	2.15

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, daß die fotografischen Bilder, die unter Verwendung von erfindungsgemäßen Bleichbeschleunigungsmitteln in der Bleichlösung hergestellt wurden, eine geringere Schleierbildung, einen höheren Kontrast und eine höhere maximale Dichte aufweisen.

030014/0900

Während die Erfindung anhand von speziellen Ausführungsformen näher erläutert wurde, ist es für den Fachmann offensichtlich, daß zahlreiche Änderungen und Modifikationen gemacht werden können, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.